



引用格式:郑勇,郑永军,田大勇,等. 纤维素催化转化制取 2,5 - 二甲基呋喃的研究[J]. 轻工学报,2019,34(3):28 - 33.

中图分类号:O643.3;TQ35 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.03.003

文章编号:2096-1553(2019)03-0028-06

纤维素催化转化制取 2,5 - 二甲基呋喃的研究

Research on the catalytic conversion of cellulose into 2,5-dimethylfuran

郑勇,郑永军,田大勇,侯绍刚

ZHENG Yong, ZHENG Yongjun, TIAN Dayong, HOU Shaogang

安阳工学院 化学与环境工程学院,河南 安阳 455000

Department of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China

关键词:

纤维素;2,5 - 二甲基呋喃;离子液体;催化

Key words:

cellulose;
2,5-dimethylfuran;
ionic liquid;
catalysis

摘要:采用离子液体 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑氯盐和 1 - 磺丙基 - 3 - 甲基咪唑硫酸氢盐分别作为溶剂和催化剂,先将纤维素进行均相水解,然后用甲酸作为氢源,通过催化加氢的方法制备 2,5 - 二甲基呋喃(DMF)。根据标准样品的紫外吸收光谱和朗伯比尔定律,建立 DMF 的定量和定性分析方法,筛选适宜的 DMF 制备条件。结果表明,在甲酸浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,反应温度为 343 K 和时间为 12 h 的条件下,DMF 的产率达到最大值 41.2%。与传统方法相比,离子液体的使用增强了体系的稳定性,降低了有机溶剂的比重,反应过程更加绿色环保。

收稿日期:2019 - 02 - 03

基金项目:国家自然科学基金项目(21406002);河南省科技计划项目(182102210199);河南省高等学校青年骨干教师培养计划项目(2017GGJS175)

作者简介:郑勇(1983—),男,河南省安阳市人,安阳工学院副教授,博士,主要研究方向为清洁化工技术。

Abstract: The ionic liquids of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-sulfopropyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate were used as solvents and catalysts respectively to hydrolyze cellulose. Then using formic acid as hydrogen source, 2,5-dimethylfuran (DMF) was prepared by catalytic hydrogenation. According to the UV absorption spectrum of the standard samples and Lambert Beer's law, quantitative and qualitative analysis methods for DMF were established to select suitable DMF preparation conditions. The results showed that when the concentration of formic acid was $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, the reaction temperature was 343 K and the time was 12 h, the yield of DMF reached a maximum of 41.2%. Compared with the traditional method, the use of ionic liquid enhanced the stability of the system, reduced the specific gravity of the organic solvent, and the reaction process was greener.

0 引言

能源是经济发展和社会进步的重要物质源泉,是世界各国宝贵的战略资源.目前,煤炭、石油和天然气仍然是人类主要的能量来源.这些传统化石能源不仅难以再生,而且过度消耗会带来严重的环境污染问题,不利于社会的可持续发展.因此,解决问题的有效途径是开发新型绿色可再生能源.其中,以纤维素为代表的生物质分布广泛、储量大、可再生,可用于制备多种绿色燃料和精细化学品,被认为是最具潜力的新型能源之一^[1].

在纤维素的衍生产物中,2,5-二甲基呋喃(DMF)是近年来兴起的一种新型燃油,具有以下优点:1)能量密度高达 $31.5 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$,远大于乙醇,与汽油相当^[2];2)沸点高,大约 $92 \sim 94 \text{ }^\circ\text{C}$,挥发性相对较低,可减少在存储和使用过程中因挥发所带来的损耗^[3];3)难溶于水,

可以比较稳定地存在于空气中且不易吸水;4)生产原料可以是纤维素等生物质,能够减少对化石能源和粮食的依赖,降低生产成本,利于保护环境. DMF 由于具有较好的物理化学性质,有望作为新一代绿色生物质燃料油而得到广泛的应用. DMF 的制备可以通过生物质的两步转化反应来实现,反应过程见图 1. 第一步是将果糖、葡萄糖和纤维素等生物质进行脱水(或水解+脱水)生成中间体 5-羟甲基糠醛(HMF);第二步是将 HMF 催化氢解而得到最终产物 DMF^[4-6]. 然而,上述反应体系大多为传统的水溶液或有机溶剂,稳定性较差,易挥发或易燃,而且催化剂多为无机酸,毒性大且不利于环保.

离子液体是一类新型的绿色低温介质,具有不易燃、挥发性极低、稳定性高等优良的理化性质,可作为纤维素等生物质转化反应中的高效溶剂和催化剂. 近年来,国内外对离子液体体系中催化转化制备 DMF 开展了研究,取得了初

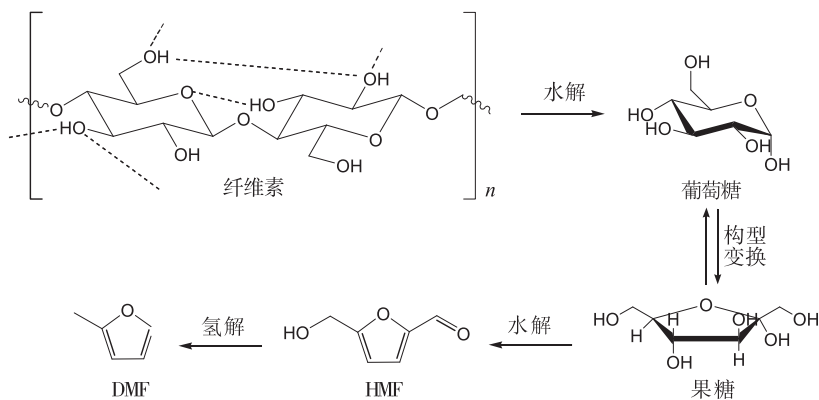


图 1 纤维素转化制备 DMF 的反应过程

Fig. 1 The reaction process of cellulose into DMF

步的进展^[7-9]。例如, M. Chidambaram 等^[8]在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐([Emim]Cl)中,以钯碳(Pd/C)为催化剂,首先使葡萄糖转化为 HMF, 然后进行加氢反应, 获得 DMF。C. Li 等^[9]将离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)和四氢呋喃组成双相体系,以钌碳(Ru/C)为催化剂,实现了果糖一步转化制备 DMF 的过程。然而,目前国内外对纤维素在离子液体中催化转化 DMF 的研究较少,大部分研究停留在 HMF 的制备和实验条件的筛选上,反应原料多为葡萄糖、果糖等低分子的糖类化合物,且适用于纤维素等天然大分子生物物质的高效均相催化剂的相关研究仍然较少。

鉴于此,本文拟分别以离子液体[Bmim]Cl和1-磺丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([C₃SO₃Hmim][HSO₄])为溶剂和催化剂,完成纤维素的溶解和均相催化水解,再以甲酸为氢源、Pd/C为催化剂,通过中间产物HMF的加氢反应制备DMF,并系统分析甲酸浓度、反应温度和反应时间等实验条件对反应过程和DMF产率的影响,以期筛选出适宜的反应条件,为相关研究和应用提供基础实验依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:离子液体[Bmim]Cl和[C₃SO₃Hmim][HSO₄](纯度大于99%),林州市科能材料科技有限公司产;纤维素(平均粒径小于25 μm,实验前将纤维素置于真空干燥箱中干燥24 h),DMF,甲酸,四氢呋喃,乙酸乙酯,无水乙醇,上述试剂的纯度均大于99%,Pd/C(Pd的质量分数为10%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司产。

主要仪器:ME104型电子分析天平,梅特勒-托利多国际有限公司产;DZF-6020型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;

UV-2600型紫外可见分光光度计,岛津企业管理(中国)有限公司产;RCT型加热磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司产;RE-2000型旋转蒸发仪,SZ-93A双重纯水蒸馏器,上海亚荣生化仪器厂产。

1.2 纤维素的溶解与转化

在373 K温度条件下,将1 g纤维素溶解于15 g的[Bmim]Cl中,搅拌直至形成均一透明的溶液。然后,向混合溶液中加入0.1 mol·kg⁻¹的[C₃SO₃Hmim][HSO₄]作为催化剂,继续加热搅拌反应5 h,使纤维素充分水解并转化生成中间体HMF。在此基础上,向溶液体系中加入30 mL四氢呋喃、3 g Pd/C和1~3 mol·kg⁻¹甲酸,在323~363 K的温度下继续搅拌反应4~16 h。最后,向溶液中加入二次蒸馏水后过滤,用乙酸乙酯将溶液反复萃取,经过蒸发提纯获得DMF产物。

1.3 产物的定性分析和定量分析方法

首先在298 K温度条件下,将DMF标准样品配制成不同浓度的乙醇溶液。然后,通过紫外可见分光光度计测定上述溶液的紫外吸收光谱。

根据DMF溶液的紫外吸收光谱曲线,将最大紫外吸收峰处的吸光度A对浓度c进行作图,依据朗伯比尔定律对数据点进行直线拟合,获得相应的拟合方程。

朗伯比尔定律公式如下:

$$A = \varepsilon bc$$

其中, ε 为摩尔吸收系数, b 为吸收层厚度。

2 结果与讨论

2.1 DMF的定性分析和定量分析结果

图2为不同浓度DMF的紫外吸收光谱图。由图2可以看出,所有溶液的紫外吸收光谱曲线形状基本一致,最大紫外吸收峰位于219 nm处,该处属于DMF的特征吸收峰,与文献报道

相符^[10-11]. 另外,在紫外吸收光谱图中未发现其他明显的结构特征峰,说明通过该方法可以实现样品中 DMF 的定性测试.

图 3 为 DMF 的紫外吸光度与浓度之间的拟合关系图. 依据朗伯比尔定律对图 3 中数据点进行直线拟合,获得相应的拟合方程:

$$A = 7.71 \times 10^3 \times c + 2.34 \times 10^{-2}$$

由图 3 和上述拟合方程可知,所有数据具有较好的线性关系,拟合优度 R^2 达 0.999 5,与朗伯比尔定律符合较好,能够用于 DMF 的定量分析.

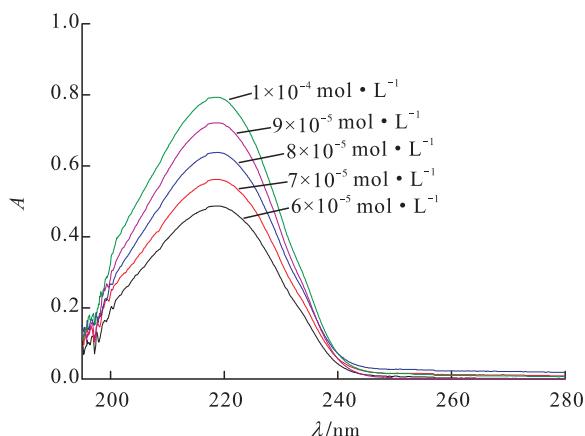


图 2 不同浓度 DMF 的紫外吸收光谱图
Fig. 2 The UV absorption spectra of DMF with different concentration

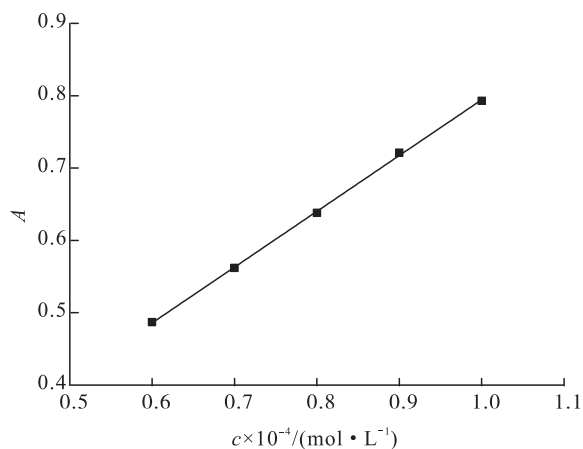


图 3 DMF 的紫外吸光度与浓度之间的拟合关系图
Fig. 3 The plots of UV absorption vs. concentration of DMF

2.2 纤维素催化转化制取 DMF 适宜反应条件的选取结果

为了系统研究纤维素转化制备 DMF 的反应规律,在文献调研和实践经验的基础上,笔者采用甲酸作为 HMF 加氢反应的氢源, Pd/C 为该过程中的催化剂^[3,12]. 根据样品的紫外吸收测试结果,重点考察了甲酸浓度、反应温度和反应时间对 DMF 产率的影响,从而筛选出适宜的反应条件.

表 1 为 323 K 条件下,不同反应时间和甲酸浓度下 DMF 的产率. 由表 1 可知,在相同的反应温度和时间等条件下,随着体系中甲酸浓度的不断升高,DMF 的产率呈先增加后降低的趋势. 当甲酸的浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 反应时间为 12 h 时,DMF 的产率最高,可达 36.5%. 根据催化反应和甲酸的结构特点可知,适量的甲酸能够为 HMF 的加氢转化提供充分的氢源,有利于提高反应的效率^[13]. 然而,当甲酸过量时,较高的酸度容易增大副反应,致使反应的选择性和 DMF 的产率降低. 另一方面,同等条件下,适度地增加反应时间可以显著提高 DMF 的产率. 本研究中,产率一般在反应 12 h 时达到最高,但随后又有所降低. 该变化趋势说明,此类有机催化反应的速率较慢,时间是保证反应物充分转化的必要条件. 但过长的时间会使产物的产率减小,这可能是因为在较长的反应时间下,体系中易于发生一定的副反应,同时 DMF 的少量挥发也会导致产率降低. 所以,适宜的反应时间为 12 h,适宜的甲酸浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

表 2 为甲酸浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,不同反应时间和温度下 DMF 的产率. 由表 2 可知,在相同的实验条件下,当温度在 323 ~ 343 K 范围内升高时可以增大 DMF 的产率. 但是,当温度继续上升至 363 K 后,DMF 产率显著降低. 这说明温度的适度提高,能够促进加氢反应的顺

表1 323 K条件下,不同反应时间和甲酸浓度下DMF的产率

Table 1 The yield of DMF at 323 K with different reaction time and concentrations of formic acid %

时间/h	甲酸浓度/(mol · kg ⁻¹)		
	1	2	3
4	15.1	22.7	19.8
8	23.5	31.3	29.2
12	29.4	36.5	34.3
16	27.8	33.6	30.4

表2 甲酸浓度为2 mol · kg⁻¹时,不同反应时间和温度下DMF的产率

Table 2 The yield of DMF at 2 mol · kg⁻¹ formic acid with different reaction time and temperatures %

时间/h	温度/K		
	323	343	363
4	22.7	26.1	20.5
8	31.3	37.0	28.6
12	36.5	41.2	33.4
16	33.6	38.9	29.2

利进行,从而增大DMF的产率.但是过高的温度往往会加重有机副反应,也使得部分反应物和产物更易于挥发,不利于获得较高的产率.因此,当甲酸浓度为2 mol · kg⁻¹时,DMF的产率在343 K和12 h条件下达到最大值41.2%.

3 结论

本文采用离子液体[Bmin]Cl和[C₃SO₃Hmim][HSO₄]作为溶剂和催化剂完成了纤维素的均相水解,以甲酸作为氢源、Pd/C为催化剂,通过催化加氢反应将HMF等中间体进一步转化为DMF.根据标准样品的紫外吸收光谱和朗伯比尔定律,建立了DMF的定量与定性分析方法,筛选出了制备DMF的适宜反应条件.结果表明,在甲酸浓度为2 mol · kg⁻¹,反应温度为343 K和时间为12 h的条件下,DMF的产率达

到最大值41.2%.

与传统方法相比,离子液体的使用增强了体系的稳定性,降低了有机溶剂的比重,反应过程更加绿色环保.但本文以纤维素作为原料,该反应过程比单糖或HMF等低分子化合物直接催化转化要复杂,受到了较多客观反应条件的限制.同时,从化学组成较为复杂的高分子生物质到低分子的化合物,其反应的选择性往往不高.因此,与低分子化合物直接转化相比,最终的DMF产率相对较低.但是,从技术的应用角度来看,本研究为纤维素转化制备DMF提供了更多的实验依据.未来,还需要深入研究反应机理,继续优化反应体系和实验方法,不断提高反应效率,更好地推动DMF在工业生产和社会生活中的应用.

参考文献:

- [1] 袁正求,龙金星,张兴华,等.木质纤维素催化转化制备能源平台化合物[J].化学进展,2016,28(1):103.
- [2] 杨越,刘琪英,蔡炽柳,等.木质纤维素催化转化制备DMF和C5/C6烷烃[J].化学进展,2016,28(2/3):363.
- [3] THANANATTHANACHON T, RAUCHFUSS T B. Efficient production of the liquid fuel 2,5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent [J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49 (37):6616.
- [4] ZAKRZEWSKA M E, BOGEL-ŁUKASIK E, BOGEL-ŁUKASIK R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural: a promising biomass-derived building block [J]. Chem Rev, 2011, 111(2):397.
- [5] 刘迎新,曾茂,楼炯涛,等.5-羟甲基糠醛选择性加氢制备2,5-二甲基呋喃研究进展[J].高校化学工程学报,2018,32(2):255.
- [6] JAE J, ZHENG W, LOBO R F, et al. Production

- of dimethyl furan from hydroxymethylfurfural through catalytic transfer hydrogenation with ruthenium supported on carbon[J]. Chem Sus Chem,2013,6(7):1158.
- [7] BINDER J B, RAINES R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. J Am Chem Soc,2009,131(5):1979.
- [8] CHIDAMBARAM M, BELL A T. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids[J]. Green Chem,2010,12(7):1253.
- [9] LI C, CAI H, ZHANG B, et al. Tailored one-pot production of furan-based fuels from fructose in an ionic liquid biphasic solvent system[J]. Chin J Catal,2015,36(9):1638.
- [10] ROMÁN-LESHKOV Y, BARRETT C J, LIU Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates[J]. Nature,2007,447(7147):982.
- [11] TUMAA S J, AL-SAIDI S F. Theoretical spectroscopic study (IR, Raman, UV, and NMR) for furan and two of its derivatives[J]. Int J Pharm Sci Rev Res,2018,53(1):49.
- [12] GRASEMANN M, LAURENCZY G. Formic acid as a hydrogen source-recent developments and future trends[J]. Energy Environ Sci,2012,5(8):8171.
- [13] MITRA J, ZHOU X, RAUCHFUSS T. Pd/C-catalyzed reactions of HMF: decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis[J]. Green Chem,2015,17(1):307.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国知网、万方数据资源系统、维普网、博看网、超星、中国科技论文在线、中教数据库等在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。